基于质心参照系的物理理论 III. 粒子统计学原理

梁忠诚[1)†]

1) (南京邮电大学 电子与光学工程学院, 南京 210023)

在质心参照系中，实粒子（弹性粒子）的运动包括平动、转动和振动三种模式。热力学系统的三种模式能量构成一个向量空间，系统的宏观状态由能量空间的向量表征。本文提出的平衡态原理概括并扩展了经典热力学定律的内容，从而将统计物理学纳入统一的公理化体系。通过间子分布矢描述系统微观状态，发现了有序度与相互作用的关系。借助两个结构层次的粒子统计，导出了完整的热力学函数组、状态方程组和微分方程组。通过热能函数定义热熵，建立了熵与粒子缔合度的联系。基于能量空间的结构分析，阐明了相变的物理机制和特点。结果表明，基于质心参照系的实粒子统计理论揭示了热力学系统的普遍规律。

关键词: 统计物理，实粒子统计，质心参照系，热力学关系，相变机理

1 引 言

什么是粒子？ 物理科学中的粒子是指具有质量、体积和形状的空间局域化小物体。粒子的大小或数量差异很大，从电子到原子和分子以及显微颗粒，再到粉末和其它肉眼可见颗粒[1]。为了研究粒子的运动规律，经典力学将粒子简化为没有体积和形状的质点（点粒子）[2]。为了解释粒子的聚集现象，人们赋予点粒子相互作用的性质，如电荷、色荷和自旋等。在粒子物理标准模型（Standard Model）中，基本粒子有61种[3]，它们通过基本相互作用（引力、电磁力、强力和弱力）构成复合粒子，进而形成千变万化的物体。毫无疑问，点粒子是真实粒子的近似，基于点粒子的物理理论是对真实世界的不完整描述。为了包含粒子的空间延展和尺度特性，必须实现粒子理论范式的转换[4]。

粒子如何运动？ 经典力学采用轨道描述点粒子运动，知道粒子的受力状况和初始条件，根据牛顿定律可以预测粒子的运动轨迹[2]。在微小空间范围，人们无法同时确定粒子的位置和速度，不能预测粒子的轨迹，于是导致量子力学的诞生。量子力学采用态函数描述点粒子的运动状态，微小空间的粒子运动由薛

---

† 通信作者. E-mail: zcliang@njupt.edu.cn

定谔方程控制。确定了粒子相互作用形式，就可以预测粒子位置或动量发生的概率，不需要知道粒子的初始位置和速度[5]。经典力学和量子力学描述粒子运动的方式不同，从而导致观念和认识上的分歧。例如，量子力学将态函数的空间延展诠释为粒子本身的属性（波粒二象性），从而衍生了电子云和量子场等非局域性粒子概念。事实上，二者描述的是相同的实体，量子的非局域性只是粒子轨迹空间延展性的体现[6,7]。

宏观和微观粒子的运动规律可以统一吗？ 作者创立的实粒子理论对此做出了肯定的回答[4,8,9]。实粒子是具有质量、体积和形状的物体。小到原子大至星系，无论尺度如何，它们都具有实粒子的共同特征。不同于经典力学和量子力学，实粒子理论统一采用模式法描述运动。在质心参照系中，实粒子的运动有平动、转动和振动三种模式。平动是粒子质心的位移，转动是粒子的自旋，振动是粒子密度的变化。点粒子的轨道运动属于实粒子的平动模，适合用轨迹法描述；量子的运动属于实粒子的振动模和转动模，适合用态函数描述。实粒子流场理论表明[10−13]，流场的作用量包括梯度、旋度和散度，作用场方程是关于作用量的泊松方程组。实粒子动力学理论表明[14,15]，粒子受梯度力、旋度力和散度力的驱动，其运动遵循推广的牛顿第二定律、修正的能量定理和角动量定理，以及新发现的旋量定理。量子的定态与粒子动力学的平衡态对应，能量的量子化本质上是能量守恒定理的一种表现形式。

什么是粒子统计学？ 粒子统计学从实粒子的共同性质出发，以实粒子流场和实粒子动力学理论为基础，用统计的方法计算大量粒子运动的平均结果，从而推断热力学平衡系统的宏观性质。粒子统计学是基于实粒子运动规律的统计物理学[16]或统计力学[17]。本文在实粒子统计理论基础上[18]，从运动平衡观点提出粒子统计学基本原理。粒子统计理论用能量空间向量表征系统宏观状态，用间子分布矢表征粒子微观状态，用系统有序度描述相互作用，导出了平衡态系统完整的热力学函数与方程，从而将统计物理学纳入统一的实粒子公理化理论体系。

2 实粒子理论基础

2.1 基本公设

实粒子理论以五条公设作为逻辑演绎的出发点[4,10]。（1）物体(object)：物体是由离散实粒子构成的有限系统，具有层次嵌套结构。（2）实粒子(real particle)：实粒子是具有质量、体积和形状的物体。（3）实空间(real space)：实空间是三维容器，其中弥漫运动的粒子。（4）实时间(real time)：实时间是粒子运

动的持续性质，单向不可逆。（5）运动(motion)：实粒子相互作用，运动不止。基于上述公设作者构建了实粒子理论，包含粒子流场论、粒子动力学和粒子统计学。

2.2 物体的结构

物体由离散的实粒子构成。自然界存在质子和电子两种原始粒子，原始粒子具有确定的质量，无需继续分解。质子的质量是$M_p = 1.6726216 \times 10^{-27}$kg，电子的质量是$M_e = 9.1093821 \times 10^{-31}$kg。质子与电子构成中子，中子与质子构成原子核，原子核与电子构成原子，原子构成分子，分子构成超分子，如此螺旋上升，形成层次嵌套的复合粒子（物体）。

物体的层次嵌套结构可用粒子集族表示为[18]

$$\text{顶子} \supseteq \text{间子} \supseteq \text{基子} \supseteq \text{隐子}$$

顶子(topson)、间子(midson)、基子(bason)和隐子(hidson)分别用于命名位于顶层(top level)、中间层(middle level)、基础层(basic level)和隐蔽层(hidden level)的粒子。上层粒子包含下层粒子，下层粒子是上层粒子的子集。例如，研究水的宏观性质，可将水分子视为基子，水分子团簇（水簇）视为间子。隐子是构成水分子的氢原子和氧原子，顶子是包含N个水分子的物体系统。研究星系的结构，将星系视为顶子，则恒星团是间子，恒星系是基子，恒星系内的星体是隐子。

2.3 物体的运动

物体的空间状态包括位态、形态和姿态。位态由物体的质心位置表征，形态由惯量矩阵的本征值（主惯量）表征，姿态由惯量矩阵的本征矢（惯量主轴）表征。以物体质心为参照，物体的运动包含平动、振动和转动三种模式，分别对应于物体位态、形态和姿态的时间变化[10]。

设物体在t时刻的质心为O_c，主惯量是(I_1, I_2, I_3)，惯量主轴是$(\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \boldsymbol{e}_3)$，由此建立$t$时刻的质心参照系$O_c[\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_3]$。经过单位时间$t_s$后，物体的质心移动到$O_c'$，物体的主惯量变化为$(I_1', I_2', I_3')$，惯量主轴变化为$(\boldsymbol{e}_1', \boldsymbol{e}_2', \boldsymbol{e}_3')$，那么$t' = t + t_s$时刻物体的质心参照系是$O_c'[\boldsymbol{e}_1'\boldsymbol{e}_2'\boldsymbol{e}_3']$。若$O_c'$在$O_c[\boldsymbol{e}_1\boldsymbol{e}_2\boldsymbol{e}_3]$中的位移量是$\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$，则物体质心的平移速度是

$$\dot{\boldsymbol{\xi}} = (\dot{\xi}_1, \dot{\xi}_2, \dot{\xi}_3), \qquad \dot{\xi}_\alpha = \xi_\alpha / t_s \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

若三个惯量主轴的角度变化量为$\boldsymbol{\vartheta} = (\vartheta_1, \vartheta_2, \vartheta_3)$，则物体的转动角速度是

$$\dot{\boldsymbol{\vartheta}} = (\dot{\vartheta}_1, \dot{\vartheta}_2, \dot{\vartheta}_3), \qquad \dot{\vartheta}_\alpha = \vartheta_\alpha / t_s \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

同时，定义物体的主形变为主惯量的相对变化量

$$\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3), \qquad \varepsilon_\alpha = \frac{I'_\alpha - I_\alpha}{I_1 + I_2 + I_3} \quad (\alpha = 1, 2, 3).$$

$\dot{\boldsymbol{\xi}}, \dot{\boldsymbol{\vartheta}}, \boldsymbol{\varepsilon}$分别代表物体的平动模、转动模和振动模。平动是指物体质心的位置移动，转动是物体围绕其质心的定点转动，振动是物体内粒子相对于质心的径向振动。每种模式有三个自由度，一个物体共有九个运动自由度。

2.4 测量原理

测量原理表述如下：物体的振动模导致质心具有不确定性，使得物理量的测量精度存在极限，其极限精度受到物理关系的约束。 物理测量的极限精度称为标度，用标度表示的物理量称为真实量(actual quantity)。真实量$\boldsymbol{q}$定义为数字因子$\tilde{\boldsymbol{q}}$(digit)和标度因子q_s(scale) 的直积

$$\boldsymbol{q} = \tilde{\boldsymbol{q}} \cdot q_s \qquad \{\ \boldsymbol{q} \in \mathbb{R}, \quad \tilde{\boldsymbol{q}} \in \mathbb{Q}, \quad q_s \in \mathrm{C_U}\mathbb{Q}\ \}. \tag{1}$$

数字$\tilde{\boldsymbol{q}}$是物理量的数值，标度q_s是物理量的标识和度规。对于真实量$\{x, y, z\}$，如果有物理关系$z = f(x, y)$，那么必然存在如下约束条件

$$z = f(x, y) = \tilde{z} \cdot z_s \qquad \Longleftrightarrow \qquad \tilde{z} = f(\tilde{x}, \tilde{y})\ \wedge\ z_s = f_s. \tag{2}$$

其中$\tilde{z} = f(\tilde{x}, \tilde{y})$称为关系不变性(relation invariance)，$z_s = f_s$称为标度协变性(scale covariance)。真实量的标度可以理解为物理量的单位，两者的区别在于标度可以连续变化，单位不能连续变化。国际单位制有七个独立的基本单位。受到物理关系的约束，标度制只有三个独立的标度。独立的标度称为标度基，其它标度可由标度基导出。

物理测量的不确定性可以用不同的方式表示。例如，工程技术中长度l的测量结果可以表示为$l = \bar{l} \pm \Delta l$，其中$\bar{l}$是算术平均值，Δl是测量误差。量子力学有著名的海森堡关系$\Delta x \Delta p \geqslant h/4\pi$，其中$\Delta x$和$\Delta p$分别是位置与动量的不确定性。用真实量$\boldsymbol{q} = \tilde{\boldsymbol{q}} \cdot q_s$表示物理量是一种独特的思想，它将标度$q_s$作为测量精度，数字$\tilde{\boldsymbol{q}}$作为测量结果，真实量$\boldsymbol{q}$ 不变作为约束条件，从而消除了测量过程的不确定性。真实量不变要求的标度协变性确定了一套独特的数学运算规则[10]。测量原理的颠覆性在于它揭示了量子的本质，同时规避了经典微积分中的无穷小操作。测量原理曾被称为测量相对性原理[19] 和客观性原理[8,9]。

3 粒子统计学原理

3.1 系统状态

考虑一个物体系（经典热力学系统），总体积为V，包含N个基子。记基子的质量、主惯量、压缩模量和体积分别是$M_i, I_{i\alpha}, Y_i, V_i$，则基子的平动能$K_i$、转动能$L_i$和振动能$H_i$可以表示为

$$K_i = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{2}(M_i \dot{\xi}_{i\alpha}^2), \quad L_i = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{2}(I_{i\alpha} \dot{\vartheta}_{i\alpha}^2), \quad H_i = \sum_{\alpha=1}^{3} \frac{1}{2}(Y_i \varepsilon_{i\alpha}^2) V_i. \tag{3}$$

对基子能量按照模式分别求和，可得系统的平动能K、转动能L和振动能H

$$K = \sum_{i=1}^{N} K_i > 0, \qquad L = \sum_{i=1}^{N} L_i > 0, \qquad H = \sum_{i=1}^{N} H_i > 0. \tag{4}$$

$\{K, L, H\}$是粒子的运动能(motion energy)，其数值恒大于零，称为运动能的正定性。定义系统总能量为

$$E := \sqrt{K^2 + L^2 + H^2}. \tag{5}$$

统计量$\{K, L, H, E\}$表征物体系的宏观状态。

3.2 能量空间

物体系的能量空间$\mathbb{E}^z$是由$\{H, K, L\}$构成的三元有序数组集合。

$$\begin{aligned}
\mathbb{E}^z &:= \{\mathbb{E}^h, \mathbb{E}^k, \mathbb{E}^l\} \quad z = \{h, k, l\}. \\
\mathbb{E}^h &:= \langle E_1^h, E_2^h, E_3^h \rangle = \langle H^h, K^h, L^h \rangle \\
\mathbb{E}^k &:= \langle E_1^k, E_2^k, E_3^k \rangle = \langle K^k, L^k, H^k \rangle \\
\mathbb{E}^l &:= \langle E_1^l, E_2^l, E_3^l \rangle = \langle L^l, H^l, K^l \rangle
\end{aligned} \tag{6}$$

$z = \{h, k, l\}$称为域指标(zone index)，$\mathbb{E}^h, \mathbb{E}^k, \mathbb{E}^l$分别是振动域、平动域和转动域。根据在数组中的位置顺序，第一元素$\{E_1^h, E_1^k, E_1^l\} = \{H^h, K^k, L^l\}$ 称为主能，第二元素$\{E_2^h, E_2^k, E_2^l\} = \{K^h, L^k, H^l\}$称为前能，第三元素$\{E_3^h, E_3^k, E_3^l\} = \{L^h, H^k, K^l\}$称为后能。前能表示位置在主能之前，后能表示位置在主能之后。振动、平动和转动域分别以H, K, L为主能，形成能量空间的前后有序结构，我们将这种结构称为循环对称性（cyclosymmetry）。

根据循环对称性定义衍生能（derived energy）：全能E^z（前能+后能），势能J^z （后能−主能），热

能Q^z（主能+前能），化学能G^z（前能−后能）。

$$
\begin{aligned}
E^z &:= E_2^z + E_3^z \quad \{E^h = K^h + L^h, \quad E^k = L^k + H^k, \quad E^l = H^l + K^l\} \\
J^z &:= E_3^z - E_1^z \quad \{J^h = L^h - H^h, \quad J^k = H^k - K^k, \quad J^l = K^l - L^l\} \\
Q^z &:= E_1^z + E_2^z \quad \{Q^h = H^h + K^h, \quad Q^k = K^k + L^k, \quad Q^l = L^l + H^l\} \\
G^z &:= E_2^z - E_3^z \quad \{G^h = K^h - L^h, \quad G^k = L^k - H^k, \quad G^l = H^l - K^l\}
\end{aligned}
\tag{7}
$$

定义有序度（order degree）：前序度a^z（前能/主能），后序度b^z（后能/主能）。

$$
\begin{aligned}
a^z &:= \frac{E_2^z}{E_1^z} \quad \left\{a^h = \frac{K^h}{H^h}, \quad a^k = \frac{L^k}{K^k}, \quad a^l = \frac{H^l}{L^l}\right\} \\
b^z &:= \frac{E_3^z}{E_1^z} \quad \left\{b^h = \frac{L^h}{H^h}, \quad b^k = \frac{H^k}{K^k}, \quad b^l = \frac{K^l}{L^l}\right\}
\end{aligned}
\tag{8}
$$

当前能等于主能时，前序度等于1；当后能等于主能时，后序度等于1。

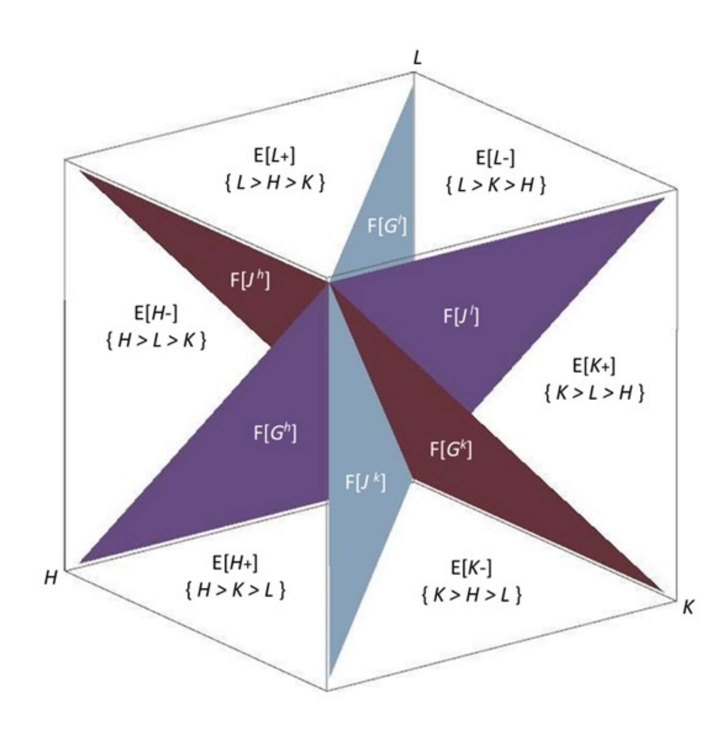


图1　能量空间的结构　Fig. 1 Structure of energy space.

能量空间的几何结构可以用H, K, L构成的笛卡尔坐标系表示。为此，采用符号E[$\star$]表示三维空间集合，F[$\star$]表示二维平面集合，S[$\star$]表示二维曲面集合，L[$\star$]表示一维线段集合，P[$\star$] 表示零维点的集合，$\star$号表示集合的条件或符号。如图1 所示，能量空间的三个坐标轴是$\{H, K, L\}$，三个坐标面是{F[$H = 0$], F[$K = 0$], F[$L = 0$]}。由于运动能的正定性，能量空间局限于第一卦限。

能量空间被三个平面{F[$H = K$], F[$K = L$], F[$L = H$]}分割为六个相

$$(1)负气相：\mathrm{E}[H_-] = \{H > L > K,\ G^h = K^h - L^h < 0\}$$

$$(2)正气相：\mathrm{E}[H_+] = \{H > K > L,\ G^h = K^h - L^h > 0\}$$

$$(3)负液相：\mathrm{E}[K_-] = \{K > H > L,\ G^k = L^k - H^k < 0\}$$

$$(4)正液相：\mathrm{E}[K_+] = \{K > L > H,\ G^k = L^h - H^k > 0\}$$

$$(5)负固相：\mathrm{E}[L_-] = \{L > K > H,\ G^l = H^l - K^l < 0\}$$

$$(6)正固相：\mathrm{E}[L_+] = \{L > H > K,\ G^l = H^l - K^l > 0\}$$

振动域是气相的并集，简称气域，表示为$\mathrm{E}[H] = \mathrm{E}[H_-] \cup \mathrm{E}[H_+]$，主能$H$具有最大值。平动域是液相的并集，简称液域，表示为$\mathrm{E}[K] = \mathrm{E}[K_-] \cup \mathrm{E}[K_+]$，主能$K$具有最大值。转动域是固相的并集，简称固域，表示为$\mathrm{E}[L] = \mathrm{E}[L_-] \cup \mathrm{E}[L_+]$，主能$L$具有最大值。

六个相有六个界面，分为J型和G型两类。J型界面是域分界面，包含三个零势能面：$\mathrm{F}[J^h\ ] = \{J^h = L^h - H^h = 0\}$，$\mathrm{F}[J^k] = \{J^k = H^k - K^k = 0\}$，$\mathrm{F}[J^l] = \{J^l = K^l - L^l = 0\}$。G 型界面是同一个域内正相和负相的界面，包含三个零化学能面：$\mathrm{F}[G^h] = \{G^h = K^h - L^h = 0\}$，$\mathrm{F}[G^k] = \{G^k = L^k - H^k = 0\}$，$\mathrm{F}[G^l]$=$\{G^l = H^l - K^l = 0\}$。

物体系的宏观状态用能量空间的向量$\boldsymbol{E}^z$表示。

$$\boldsymbol{E}^z := (H^z, K^z, L^z) = H^z\,\boldsymbol{i} + K^z\,\boldsymbol{j} + L^z\,\boldsymbol{k} = E^z\,\boldsymbol{e}_0. \tag{9}$$

$\boldsymbol{E}^z$称为能量矢，其中$(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$是坐标基矢，$\boldsymbol{e}_0$是单位矢，$E^z$是总能量。在能量空间中，总能相等的球面称为等能面，用$\mathrm{S}[E^z] = \{\mathrm{S}[E^h], \mathrm{S}[E^k], \mathrm{S}[E^l]\}$表示。需要注意，$\boldsymbol{E}^z = (H^z, K^z, L^z)$表示笛卡尔空间的向量，三个分量与坐标基矢$(\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k})$固定搭配，位置不可交换。有序数组$\langle H, K, L\rangle$不是能量矢，它只能表示振动域$\mathbb{E}^h = \langle H^h, K^h, L^h\rangle$。若要表示平动域和转动域，必须对数组元素的位置进行偶置换。

3.3 平衡态原理

粒子统计学的基本原理是平衡态原理，该原理概括并扩展了经典热力学定律的内容。平衡态原理表述如下：物体系存在平衡态，平衡态能量矢的方向长时间保持稳定，系统在平衡态之间的转移通过准静态过程实现。 该原理包含如下内容：

1. 平衡态与过程定义：能量矢方向长时间保持稳定的系统称为平衡态，否则为非平衡态。物体系从非平衡态到达平衡态的过程称为弛豫过程，所需时间称为弛豫时间，长时间是指远大于弛豫时间。系统平衡态缓慢改变能量矢长度和方向的过程称为准静态过程，缓慢是指过程时间大于弛豫时间。

2. *平衡态存在假设*：孤立系统存在平衡态。孤立系统能量矢的长度不变，能量矢的方向必然通过弛豫过程趋于稳定。非孤立系作为更大孤立系的子系统，也必然存在平衡态。这是热力学第零定律陈述的事实。

3. *总能守恒与转化定理*：孤立系统能量矢的长度不变，总能量守恒。能量矢在弛豫过程中改变方向，运动能在不同模式之间相互转化。这是热力学第一定律的内容。

4. *不可逆定理*：孤立系统的弛豫过程不可逆。孤立系统能量矢的长度不变，方向稳定后不会失去稳定性，否则违背平衡态定义。这是热力学第二定律的内容。

5. *系统涨落定理*：受环境影响，平衡系统能量矢的长度和方向有瞬间涨落。瞬间是指远小于弛豫时间。

6. *平衡态转移定理*：系统在平衡态之间转移通过准静态过程实现。平衡系统能量矢长度和方向的变化率受弛豫时间制约。

3.4 平衡态方程

平衡态的运动能和衍生能都是系统的状态函数。令系统的总能量等于衍生能中的全能，即

$$E^z = \sqrt{(E_1^z)^2 + (E_2^z)^2 + (E_3^z)^2} = E_2^z + E_3^z. \tag{10}$$

由此确定系统平衡条件

$$(E_1^z)^2 = 2E_2^z E_3^z \quad \{(H^h)^2 = 2K^h L^h, \quad (K^k)^2 = 2L^k H^k, \quad (L^l)^2 = 2H^l K^l\}. \tag{11}$$

上述平衡态方程可以用有序度表示为

$$2a^z b^z = 1 \quad \{2a^h b^h = 1, \quad 2a^k b^k = 1, \quad 2a^l b^l = 1\}. \tag{12}$$

如图2所示，平衡方程对应能量空间三张抛物面，用集合符号表示为S[H]={$2a^h b^h = 1$}，S[K]={$2a^k b^k = 1$}，S[L] = {$2a^l b^l = 1$}。曲面上的点代表平衡态，曲面外的点为非平衡态。每张平衡面包含三个部分：振动面S[H] = S[H_3] ∪ S[H_1] ∪ S[H_2]，平动面S[K] = S[K_3] ∪ S[K_1] ∪ S[K_2]，转动面S[L] = S[L_3] ∪ [L_1] ∪ S[L_2]。{S[H_1], S[K_1], S[L_1]}是稳定平衡面，其余是不稳定平衡面（对应激发态）。S[H_1]简称为气面，S[K_1]简称为液面，S[L_1]简称为固面。

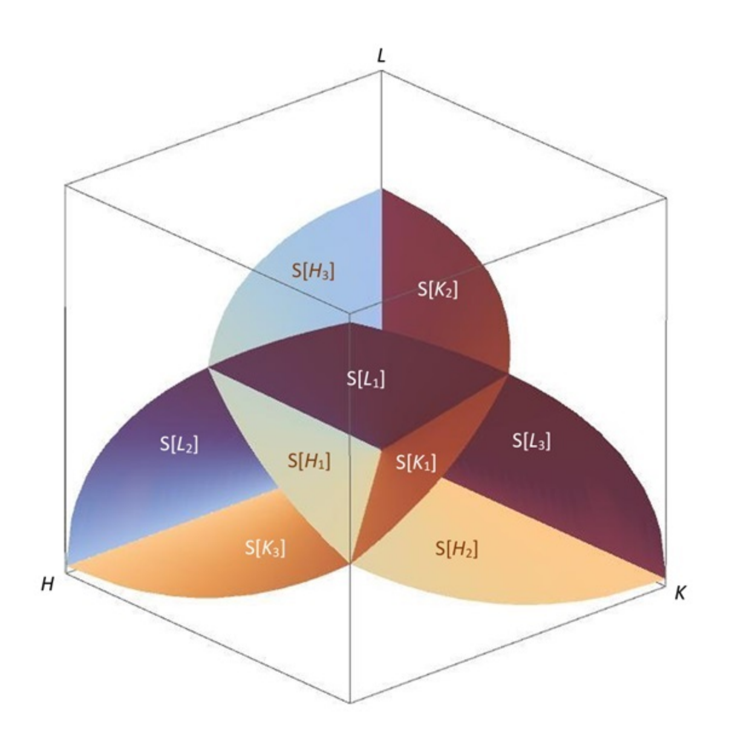


图2　能量空间的平衡曲面　Fig. 2 Equilibrium surface of energy space.

3.5 标度系统

规定能量标度为主能的平均值

$$E_s^z := E_1^z/N \quad \{H_s = H^h/N, \quad K_s = K^k/N, \quad L_s = L^l/N\} \tag{13}$$

$E_s^h = H_s$、$E_s^k = K_s$和$E_s^l = L_s$分别适用于气域、液域和固域。选择物体系的标度基为

$$r_s, \qquad v_s = c, \qquad E_s^z = \{H_s, K_s, L_s\}, \tag{14}$$

其中r_s, v_s分别是长度和速度的标度，$c = 2.99792458 \times 10^8\,\mathrm{m \cdot s^{-1}}$是光速常数。根据标度协变性可以导出其它标度，例如时间、质量和体积的标度分别是$t_s = r_s/c$, $M_s = E_s/c^2$, $V_s = r_s^3$。

为了统一能量单位，将能量标度表示为如下形式

$$H_s = hD, \qquad K_s = kT, \qquad L_s = lB. \tag{15}$$

$\{D, T, B\}$分别是振动强度、平动强度和转动强度，$\{h, k, l\}$是单位变换系数。在国际单位制中，能量的单位是焦耳（J)。若平动强度采用热力学温度T（单位开尔文K），则系数$k = 1.3806506 \times 10^{23}\,\mathrm{J \cdot K^{-1}}$是玻尔兹曼常数。若振动强度采用散度$D$（单位赫兹Hz）[14]，则$h = 6.6260693 \times 10^{34}\,\mathrm{J \cdot Hz^{-1}}$ 是普朗克常数。

因为运动能量H, K, L是正定的，所以有如下结论

$$D > 0, \quad T > 0, \quad B > 0. \tag{16}$$

上式表明运动强度不可能为零，其中$T > 0$是热力学第三定律所陈述的事实（绝对零度不可到达）。根据粒子动力学的广义量子化规则[14]，采用能量标度E_s^z以后，粒子运动能的数字只取非负整数，即有

$$\tilde{E}_1^z,\ \tilde{E}_2^z,\ \tilde{E}_3^z \in \mathbb{N}^* \tag{17}$$

这称为运动能的量子化条件。根据运动能量子化和正定性条件推断，衍生能的数字都是整数，其中全能（总能）和热能恒为正，势能恒为负，化学能可正可负可为零。有序度恒为正，并为有理数。量子化条件表明平衡面上的状态不是连续分布，而是离散的分立点。

目前统计物理学的主流是吉布斯系综理论[16,17]。吉布斯理论对孤立系、封闭系和开放系分别给出相空间（Γ空间）能量的微正则分布、正则分布和巨正则分布，对量子系统则过渡到量子态分布（费米-狄拉克分布，玻色-爱因斯坦分布）。吉布斯统计法的难点在于相空间的势能函数积分。势能代表粒子相互作用，没有统一的势能形式很难给出统一的计算结果。实粒子理论构建了能量空间，确定了能量空间的平衡曲面和量子态特征，完成粒子统计必须引入粒子之间的相互作用。

3.6 相互作用

相互作用是粒子之间相互影响、相互依存的关系。相互作用可以有不同的表示形式。经典物理学以势能和力表示相互作用，现代物理学用作用量表示相互作用。粒子统计学研究大量粒子系统的普遍规律，避免涉及势能或作用量的具体形式，而将相互作用理解为粒子的结构特征或运动关联[4]。例如，对于离子液体这类复杂系统无法给出势能形式，但是通过缔合与解离过程的分析，却能发现离子的一般输运规律[20]。分子动力学模拟表明，从粒子的运动关联系数也可以推测离子液体的结构特征[21,22]。

能量空间中的有序度是运动模式关联程度的度量。根据上述观点，*有序度是表征粒子系统相互作用的唯象参数。* 有序度包括前序度a和后序度b，分别是前能和后能对主能的比值。平衡态方程$ab = 1/2$表明它们之间互为反比，代表一对相反的作用形式。我们将前序度称为缔合度（association degree），表征粒子吸引作用；后序度称为解离度（dissociation degree），表征粒子排斥作用。

粒子统计学需要建立有序度和系统微观态的关系。在物体的层次嵌套结构中，基子具有稳定的结构和确定的数目，而间子是由少数基子构成的聚集体（团簇），具有动态的结构和不确定的数目。基子的缔合表现为团聚效应，形成间子；间子的解离表现为独立效应，回归基子。缔合和解离竞争的平衡导致间子数

量的稳定，所以平衡态的间子总数是表征相互作用的另一唯象参数。表征系统间子结构和数量的微观参数是间子分布矢量，通过间子统计可以最终确立间子分布与有序度之间的关系。

3.7 间子统计

根据测量原理，物体系的体积可以表示为$V = \tilde{V} \cdot V_s$，单位体积$V_s = (r_s)^3$称为空胞。若一个空胞内包含n个基子，则形成一个n-间子，用C(n)表示。因为每个间子占据体积V_s，所以间子总数是$C = \tilde{V}$。截取系统某个瞬时$(t = \tau \cdot t_s)$的基子位形分布图，统计分布图中C(n)的数目C_n。由C_n构成的N维向量$C_\tau = (C_1, C_2, C_3, \cdots, C_N)$称为间子分布矢。图1示意了一个系统的瞬时位形，其中基子数$N = 14$，间子数$C = \tilde{V} = 9$，间子分布矢为$C_\tau = (5, 3, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$。

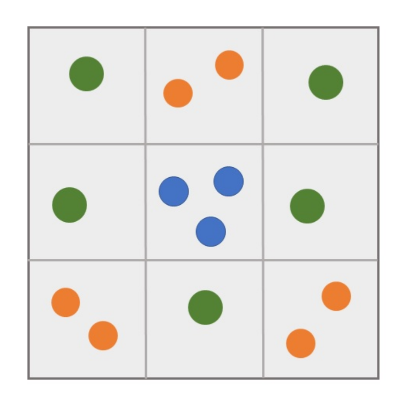


图3　间子分布的二维示意图　Fig. 2 Two-dimensional schematic diagram of midson distribution.

间子分布矢表征系统微观态。间子分布矢具有如下性质：

1. 间子分布矢的分量之和等于系统的间子总数C

$$C = \sum_{n=1}^{N} C_n = \tilde{V} \leqslant N. \tag{18}$$

2. 间子分布矢受基子数守恒条件约束

$$\sum_{n=1}^{N} (n \cdot C_n) = N. \tag{19}$$

3. 间子分布矢确定两个概率分布函数

$$\rho_n = \frac{C_n}{C}, \qquad b_n = \frac{C_n}{N} = \frac{C}{N}\rho_n. \tag{20}$$

ρ_n是出现n-间子的概率，b_n是n-间子的解离度。

4. 概率分布函数有如下性质

$$\sum_{n=1}^{N}\rho_n = 1, \qquad \sum_{n=1}^{N} b_n = \frac{C}{N} = b. \tag{21}$$

对ρ_n求和给出概率归一化条件，对b_n求和给出系统间子的解离度b。b越大，间子数越接近基子数，$b = 1$表示间子全部解离。全部解离时缔合度$a = 1/2$，代表基子全部独立。

将间子C(n)的振动能、平动能、转动能、全能、势能、热能和化学能分别用希腊字母标记为$\eta_n, \kappa_n, \lambda_n, \epsilon_n, \varphi_n, \theta_n, \gamma_n$，相应的系统能量是它们对间子数的统计。

$$\begin{aligned}
H &= \sum C_n\eta_n = C\sum\rho_n\eta_n = C\eta, \qquad \eta = \sum\rho_n\eta_n;\\
K &= \sum C_n\kappa_n = C\sum\rho_n\kappa_n = C\kappa, \qquad \kappa = \sum\rho_n\kappa_n;\\
L &= \sum C_n\lambda_n = C\sum\rho_n\lambda_n = C\lambda, \qquad \lambda = \sum\rho_n\lambda_n;\\
E &= \sum C_n\epsilon_n = C\sum\rho_n\epsilon_n = C\epsilon, \qquad \epsilon = \sum\rho_n\epsilon_n;\\
J &= \sum C_n\varphi_n = C\sum\rho_n\varphi_n = C\varphi, \qquad \varphi = \sum\rho_n\varphi_n;\\
Q &= \sum C_n\theta_n = C\sum\rho_n\theta_n = C\theta, \qquad \theta = \sum\rho_n\theta_n;\\
G &= \sum C_n\gamma_n = C\sum\rho_n\gamma_n = C\gamma, \qquad \gamma = \sum\rho_n\gamma_n.
\end{aligned} \tag{22}$$

$\eta, \kappa, \lambda, \epsilon, \varphi, \theta, \gamma$是间子统计平均量。间子在文献[17]中称为团簇，间子统计亦称为团簇统计。

4 热力学基础

4.1 物态方程

4.1.1 压强

用V^z表示体积，定义运动压强为运动能的密度

$$P_\alpha^z = E_\alpha^z/V^z; \qquad z = h, k, l; \quad \alpha = 1, 2, 3. \tag{23}$$

具体形式为

$$\begin{aligned}
P_1^h &= \frac{H^h}{V^h}, \quad P_2^h = \frac{K^h}{V^h}, \quad P_3^h = \frac{L^h}{V^h};\\
P_1^k &= \frac{K^k}{V^k}, \quad P_2^k = \frac{L^k}{V^k}, \quad P_3^k = \frac{H^k}{V^k};\\
P_1^l &= \frac{L^l}{V^l}, \quad P_2^l = \frac{H^l}{V^l}, \quad P_3^l = \frac{K^l}{V^l}.
\end{aligned}$$

P_1^z, P_2^z, P_3^z分别称为主压、前压和后压。系统的总压强为

$$P^z := \sqrt{(P_1^z)^2 + (P_2^z)^2 + (P_3^z)^2} \tag{24}$$

平衡态的主压、前压和后压之间有如下关系

$$P_1^z = \sqrt{2P_2^z P_3^z}. \tag{25}$$

也可以利用全能的定义按照下式计算总压强

$$\begin{aligned} P^h &:= \frac{E^h}{V^h} = \frac{K^h + L^h}{V^h} = P_2^h + P_3^h, \\ P^k &:= \frac{E^k}{V^k} = \frac{L^k + H^k}{V^k} = P_2^k + P_3^k, \\ P^l &:= \frac{E^l}{V^l} = \frac{H^l + K^l}{V^l} = P_2^l + P_3^l. \end{aligned} \tag{26}$$

可见平衡态的总压P^z也等于前压P_2^z和后压P_3^z之和。能量和压强都是数学空间的矢量，它们不同于现实空间的矢量。

4.1.2 物态方程

将主能用能量标度(15)式表示为

$$H^h = NH_s = NhD, \qquad K^k = NK_s = NkT, \qquad L^l = NL_s = NlB. \tag{27}$$

所以

$$\begin{aligned} E^h &= P^h V^h = K^h + L^h = (a^h + b^h) H^h = g^h N H_s, \qquad g^h = a^h + b^h; \\ E^k &= P^k V^k = L^k + H^k = (a^k + b^k) K^k = g^k N K_s, \qquad g^k = a^k + b^k; \\ E^l &= P^l V^l = H^l + K^l = (a^l + b^l)\, L^l = g^l N L_s, \qquad g^l = a^l + b^l. \end{aligned} \tag{28}$$

上式是封闭系统的物态方程组，分别适用于气域平衡态S$[H_1]$、液域平衡态S$[K_1]$和固域平衡态S$[L_1]$。

4.1.3 能量均分定理

根据后序度和势能的定义，有

$$b^z = \frac{E_3^z}{E_1^z} = \frac{E_1^z + J^z}{E_1^z}. \tag{29}$$

在J型界面上，势能$J^z = 0$，后序度$b^z = 1$，前序度$a^z = 1/(2b^z) = 1/2$，$g = 3/2$。这时物态方程为

$$E^h = P^h V^h = \frac{3}{2} N H_s, \qquad E^k = P^k V^k = \frac{3}{2} N K_s, \qquad E^l = P^l V^l = \frac{3}{2} N L_s. \tag{30}$$

势能为零表示间子全部解离($b^z = 1$)，基子全部独立($a^z = 1/2$)。这时每个基子的平均能量为$(3/2)E_s^z$，每个自由度的能量为$(1/2)E_s^z$。这是独立系统的能量均分定理。

4.2 状态函数

能量、体积、压强和运动强度都是平衡系统的状态函数。因为有序数组$\langle H, K, L\rangle$ 具有循环对称性，我们以平动域为例分析状态函数，振动域和转动域的计算可以参照进行。为简洁起见我们略去平动域的k指标。

4.2.1 运动能

平动域的主能是平动能K，前能是转动能L，后能是振动能H。能量标度是$K_s = kT$，有序度及其平衡条件是

$$a = L/K, \qquad b = H/K, \qquad ab = 1/2. \tag{31}$$

运动能按照数字因子分解如下

$$\begin{aligned} K &= NK_s = \tilde{K}K_s, & \tilde{K} &= N; \\ L &= aK = aNK_s = \tilde{L}K_s, & \tilde{L} &= aN; \\ H &= bK = bNK_s = \tilde{H}K_s, & \tilde{H} &= bN = C. \end{aligned} \tag{32}$$

运动能可也按间子数C进行分解

$$\begin{aligned} K &= NK_s = Cb^{-1}K_s = C\kappa, & \kappa &= b^{-1}K_s; \\ L &= aNK_s = aCb^{-1}K_s = C\lambda, & \lambda &= ab^{-1}K_s; \\ H &= bNK_s = CK_s = C\eta, & \eta &= K_s. \end{aligned} \tag{33}$$

运动能还可以通过体积$V = CV_s$进行因式分解

$$\begin{aligned} K &= P_1V = P_1CV_s = C\kappa, & \kappa &= P_1V_s; \\ L &= P_2V = P_2CV_s = C\lambda, & \lambda &= P_2V_s; \\ H &= P_3V = P_3CV_s = C\eta, & \eta &= P_3V_s. \end{aligned} \tag{34}$$

4.2.2 衍生能

衍生能按数字因子分解如下

$$\begin{aligned} E &= L + H = (a+b)NK_s = \tilde{E}K_s, & \tilde{E} &= (a+b)N; \\ J &= H - K = (b-1)NK_s = \tilde{J}K_s, & \tilde{J} &= (b-1)N; \\ Q &= K + L = (1+a)NK_s = \tilde{Q}K_s, & \tilde{Q} &= (1+a)N; \\ G &= L - H = (a-b)NK_s = \tilde{G}K_s, & \tilde{G} &= (a-b)N. \end{aligned} \tag{35}$$

衍生能按间子数分解为

$$\begin{aligned}
E &= (a+b)NK_s = C(ab^{-1}+1)K_s = C\epsilon, \qquad \epsilon = (ab^{-1}+1)K_s;\\
J &= (b-1)NK_s = C(1-b^{-1})K_s = C\varphi, \qquad \varphi = (1-b^{-1})K_s;\\
Q &= (1+a)NK_s = C(1+a)b^{-1}K_s = C\theta, \qquad \theta = (1+a)b^{-1}K_s;\\
G &= (a-b)NK_s = C(ab^{-1}-1)K_s = C\gamma, \qquad \gamma = (ab^{-1}-1)K_s.
\end{aligned} \tag{36}$$

化学能的间子平均值γ称为化学势。

4.2.3 热熵

熵是联系热力学和统计力学的重要概念。在热力学中，热量Q^*不是状态函数。通过可逆卡诺循环分析，克劳修斯发现了描述系统宏观状态的熵函数S ($dS = \delta Q^*/T$)。在统计力学中，描述微观状态的是粒子状态组合数Ω（热力学几率），联系宏观和微观参数的是玻尔兹曼关系$S = k \cdot \ln\Omega$。在粒子统计学中，通过热能可以直接定义状态函数热熵，而联系热熵与微观状态的参数是缔合度。粒子统计学揭示了热熵与相互作用之间的本质联系。

粒子统计学定义热能Q与温度T的比值为热熵S

$$S := \frac{Q}{T} = \frac{K+L}{T} = \frac{K+L}{K}Nk = (1+a)Nk. \tag{37}$$

熵的间子平均值是

$$\sigma = \frac{S}{C} = \frac{Q/T}{C} = \frac{Q/C}{T} = \frac{\theta}{T}; \qquad S = C\sigma, \quad \theta = \sigma T. \tag{38}$$

由（37）式可见，热熵与缔合度（前序度）a成正比。在平动域$a = L/K$，表明热熵越大，转动能与平动能比值越大。从热机能量转化的角度看，热熵越大，工作流体的平动能越小（或转动能越大），对外作功的能力越弱。这与热力学结论一致。热熵与经典熵有明显差别。统计力学认为经典熵代表系统微观态的无序程度，熵越大，无序度越高。粒子统计学与热熵关联的是缔合度，而缔合度反映的是粒子相互作用。热熵越大，基子缔合度越高，间子解离度越低。

4.2.4 内能和焓

引入内能U和焓Y两个新的衍生函数

$$U := Q - H = K + L - H, \qquad Y := U + L = K + 2L - H. \tag{39}$$

内能和焓的数字是

$$\begin{aligned} U &= (1+a-b)NK_s = \tilde{U}K_s, \qquad \tilde{U} = (1+a-b)N; \\ Y &= (1+2a-b)NK_s = \tilde{Y}K_s, \qquad \tilde{Y} = (1+2a-b)N. \end{aligned} \tag{40}$$

按间子数C分解为

$$\begin{aligned} U &= C(1+a-b)b^{-1}K_s = C\upsilon, \qquad \upsilon = (1+a-b)b^{-1}K_s; \\ Y &= (1+2a-b)b^{-1}K_s = C\psi, \qquad \psi = (1+2a-b)b^{-1}K_s. \end{aligned} \tag{41}$$

应用内能函数可以说明热机循环的能量变化过程。热机工作流体循环后内能的变化量是$\Delta U = \Delta Q - \Delta H$，它等于系统吸收的能量$\Delta Q$减去机械能的变化$\Delta H$。流体循环后势能不变$\Delta J = 0$，机械能的变化量$\Delta H = \Delta K + \Delta J = \Delta K$即系统对外做的功。热机的循环效率是$\Delta K/\Delta Q = (\Delta Q - \Delta L)/\Delta Q = 1 - \Delta L/\Delta Q$。经过循环后，分子缔合度增大，工作流体转动能增加($\Delta L > 0$)，所以热机效率小于1。

4.3 响应函数

平动域的物态方程是

$$E = PV = gNkT, \qquad g = a + b. \tag{42}$$

物态方程给出$\{P, V, T, g\}$之间的关系，据此可以计算热力学响应函数。

1. 等压体积响应R_P：总压不变、温度变化引起的体积变化率。

$$R_P := \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} + \frac{1}{g}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P. \tag{43}$$

2. 等容压强响应R_V：体积不变、温度变化引起的压强变化率。

$$R_V := \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} + \frac{1}{g}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_V. \tag{44}$$

3. 等温体积响应R_T：温度不变，压强变化引起的体积变化率。

$$R_T := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P} + \frac{1}{g}\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T. \tag{45}$$

4. 绝热体积响应R_E：总能不变，总压变化引起的体积变化率。

$$R_E := -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{P}. \tag{46}$$

响应函数反映有序度之和g的连续变化性质。有序度跃变将导致R_P, R_V, R_T发散。

4.4 能量全微分

根据(34)和(38)两式可知间子的转动能和热能分别是$\lambda = P_2 V_s$和$\theta = \sigma T$。因为$\kappa = \theta - \lambda$，所以间子平动能的微分是

$$d\kappa = d(\theta - \lambda) = d(\sigma T - P_2 V_s) = (Td\sigma - P_2 dV_s) - (-\sigma dT + V_s dP_2).$$

又因为$\kappa = \upsilon - \gamma$，$d\kappa = d\upsilon - d\gamma$，所以间子内能和化学能的微分是

$$d\upsilon = Td\sigma - P_2 dV_s, \qquad d\gamma = -\sigma dT + V_s dP_2. \tag{47}$$

因此，可以计算系统化学能G的微分

$$dG = d(C\gamma) = Cd\gamma + \gamma dC = C(-\sigma dT + V_s dP_2) + \gamma dC = -SdT + VdP_2 + \gamma dC$$

即

$$dG = -SdT + VdP_2 + \gamma dC. \tag{48}$$

这是化学能的完整微分式（全微分方程）。用$dG = d(C\gamma) = Cd\gamma + \gamma dC$减去上式，可得

$$SdT - VdP_2 + Cd\gamma = 0. \tag{49}$$

对化学能微分式作勒让德（Legendre）变换，可以得到其它能量全微分。例如，将$SdT = dQ - TdS$代入方程，可得热能微分式$dQ = TdS + VdP_2 - Cd\gamma$。表1集中列出了平动域的能量关系和各种能量全微分，它们彼此等价，其中化学能的微分式称为基本微分方程。

表1　能量关系和全微分方程

Table 1.　Energy relations and total differential equations

名称	能量关系	全微分方程
平动能	$K=H-J=Q-L=U-G$	$dK=TdS-P_2dV-Cd\gamma$
转动能	$L=G+H=Q-K=P_2V$	$dL=SdT+P_2dV+Cd\gamma$
振动能	$H=J+K=L-G=Q-U$	$dH=SdT+P_2dV-\gamma dC$
热能	$Q=K+L=U+H=ST$	$dQ=TdS+VdP_2-Cd\gamma$
化学能	$G=L-H=U-K=C\gamma$	$dG=-SdT+VdP_2+\gamma dC$
内能	$U=Q-H=K+G$	$dU=TdS-P_2dV+\gamma dC$
焓	$Y=U+L=Q+G$	$dY=TdS+VdP_2+\gamma dC$
无	$dL-d(P_2V)=dQ-d(ST)=0$	$SdT-VdP_2+Cd\gamma=0$

以上结论适用于封闭系统。封闭系统有确定的基子数N，间子数C的变化反映物理变化过程。对于开放系统，将间子数视为固定成分的摩尔数n_i，若每摩尔化学势为γ_i，则$G=\sum n_i\gamma_i$。这时开放系统的基本微分方程可以表示为常见的形式

$$dG=-SdT+VdP_2+\sum n_i d\gamma_i. \tag{50}$$

与经典热力学理论比较可知[16]，本文中的G是吉布斯自由能(Gibbs free energy)，H是机械能(mechanical energy)，$-H$是亥姆赫兹自由能(Helmholtz free energy)，$-L$是朗道自由能(Landau free energy)，微分方程$SdT-VdP_2+Cd\gamma=0$与吉布斯-杜亥姆方程(Gibbs-Duhem equation)相当。显著的不同是，微分方程中的热能Q取代了热量，前压强P_2取代了总压强。而且，本节结论适用于平动域，转动和振动域的情况需要根据循环对称性进行变换。

4.5 偏微分关系

状态函数之间的偏导数关系是研究热力学过程的重要工具。根据完整微分的充要条件，每个全微分式都对应一组偏微分关系，称为麦克斯韦关系[17]。以热能全微分为例

$$dQ=TdS+VdP_2-Cd\gamma. \tag{51}$$

对应的麦克斯韦关系是

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P_2}\right)_{S,\gamma}=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P_2,\gamma},\quad \left(\frac{\partial T}{\partial \gamma}\right)_{S,P_2}=-\left(\frac{\partial C}{\partial S}\right)_{\gamma,P_2},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial \gamma}\right)_{P_2,S}=-\left(\frac{\partial C}{\partial P_2}\right)_{\gamma,S}. \tag{52}$$

如果采用$\{P,V,T\}$作为独立参数，则$\{S,P_2,\gamma\}$的全微分为

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,P} dT, \\ dP_2 &= \left(\frac{\partial P_2}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial P_2}{\partial V}\right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial P_2}{\partial T}\right)_{V,P} dT, \\ d\gamma &= \left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_{V,T} dP + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{P,T} dV + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,P} dT. \end{aligned} \tag{53}$$

将其代入（51）式，合并整理后可得到如下一组热能偏微分关系

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_{V,T} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial P_2}{\partial P}\right)_{V,T} - C\left(\frac{\partial \gamma}{\partial P}\right)_{V,T}, \\ \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_{P,T} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,T} + V\left(\frac{\partial P_2}{\partial V}\right)_{P,T} - C\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{P,T}, \\ \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{V,P} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,P} + V\left(\frac{\partial P_2}{\partial T}\right)_{V,P} - C\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{V,P}. \end{aligned} \tag{54}$$

需要强调指出，热能与热量不同。热量不是状态函数，没有全微分形式。

5 相变基础

5.1 相变与分类

相变通常指介质在气态、液态和固态三种基本状态之间变化的物理过程。本文借助能量空间重新描述相变现象。如3.2节和3.4节所述，物体系的能量在以H,K,L为轴的笛卡尔坐标系的第一卦限。能量空间被三个J型界面分为气域E[H]、液域E[K]和固域E[L]，每个域又被一个G 型界面分割为正相和负相，物体系共有六个相。能量空间有三张平衡曲面，每张曲面有一个稳定平衡面和两个不稳定平衡面。稳定面S[H_1]、S[K_1]、S[L_1]分别称为气面、液面和固面。

系统状态从一个稳定面进入另一稳定面时发生相变。这种相变发生在J型界面，故称为J型相变。系统状态在一个稳定面的正相和负相之间变化发生相变。这种相变前后状态跨越G型界面，故称G 型相变。系统状态从同一张平衡面上的稳定区进入非稳定区称为激发，经过激发态进入另一个相的过程称为非平衡相变。

5.2 J型相变

5.2.1 相变机理

J型相变发生在两个域的界面F$[J^z]$，属于跨域相变。F$[J^h]$ = E$[H]$ ∩ E$[L]$称为气固界面，气态为主域，固态为后域。F$[J^k]$ = E$[K]$ ∩ E$[H]$称为液气界面，液态为主域，气态为后域。F$[J^l]$ = E$[L]$ ∩ E$[K]$称为固液界面，固态为主域，液态为后域。

两个平衡面相交的直线是两相平衡线，简称相变线。相变线有三条：气固相变线L$[HL]$ = S$[H]$ ∩ S$[L]$，液气相变线L$[KH]$ = S$[K]$ ∩ S$[H]$，固液相变线L$[LK]$ = S$[L]$ ∩ S$[K]$。气固相变线包含于气固界面，液气相变线包含于液气界面，固液相变线包含于固液界面。

J型相变过程如下：系统首先到达相变线，从主域点P[A]出发，沿相变线连续移动，到达后域点P[B]完成相变。P[A]称为相变点，P[A]和P[B]之间是两相共存状态。从主域态变为后域态，能量矢的方向不变，长度连续变化。能量矢长度的变化量$\Delta E = E_B - E_A$称为相变潜能。在相变过程中，主域的能量标度不变。凝聚态理论中的一级相变属于J型相变[16]。

相变线上主能等于后能，P[A]和P[B]两点的能量矢分别是$\boldsymbol{E}_A$和$\boldsymbol{E}_B$。

$$\begin{aligned}
\mathrm{L}[HL]: &\quad \boldsymbol{E}_A = \frac{1}{3}E^h(2\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+2\boldsymbol{k}), &\quad \boldsymbol{E}_B = \frac{1}{3}E^l(2\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+2\boldsymbol{k}).\\
\mathrm{L}[KH]: &\quad \boldsymbol{E}_A = \frac{1}{3}E^k(2\boldsymbol{i}+2\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}), &\quad \boldsymbol{E}_B = \frac{1}{3}E^h(2\boldsymbol{i}+2\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}).\\
\mathrm{L}[LK]: &\quad \boldsymbol{E}_A = \frac{1}{3}E^l(\boldsymbol{i}+2\boldsymbol{j}+2\boldsymbol{k}), &\quad \boldsymbol{E}_B = \frac{1}{3}E^k(\boldsymbol{i}+2\boldsymbol{j}+2\boldsymbol{k}).
\end{aligned} \tag{55}$$

表2列出了相变前后两态的运动能、势能、化学能以及有序度的变化情况。由表可见，从P[A]到P[B]，能量矢的长度变化为ΔE，前序度的变化量是$\Delta a = a_B - a_A = 1/2$。$\Delta E > 0$系统吸收能量，$\Delta E > 0$系统释放能量。另外，相变前后系统化学能的绝对值相等，符号相反。相变潜能和有序度1/2跃变是J型相变的主要特征。

表2 相变线上的能量和有序度

Table 2. Energy and order degree on the phase transition line.

	L[HL]		L[KH]		L[LK]	
	S[H]	S[L]	S[K]	S[H]	S[L]	S[K]
H	$2E^h/3$	$2E^l/3$	$2E^k/3$	$2E^h/3$	$E^l/3$	$E^k/3$
K	$E^h/3$	$E^l/3$	$2E^k/3$	$2E^h/3$	$2E^l/3$	$2E^k/3$
L	$2E^h/3$	$2E^l/3$	$E^k/3$	$E^h/3$	$2E^l/3$	$2E^k/3$
J	0	$-E^l/3$	0	$-E^h/3$	0	$-E^k/3$
G	$-E^h/3$	$E^l/3$	$-E^k/3$	$E^h/3$	$-E^l/3$	$E^k/3$
a	1/2	1	1/2	1	1/2	1

5.2.2 循环对称性

能量空间的气面S[H_1]、液面S[K_1]和固面S[L_1]通过相变线连接，形成一个循环结构。单质均匀系的J型相变按照(H, K, L, H)的次序循环称为顺序相变，相变过程如下所示

$$\text{气域} \xrightarrow{\text{冷凝}} \text{液域} \xrightarrow{\text{冻结}} \text{固域} \xrightarrow{\text{升华}} \text{气域}$$

按照(H, L, K, H)的次序循环称为逆序相变，相变过程如下所示

$$\text{气域} \xrightarrow{\text{沉积}} \text{固域} \xrightarrow{\text{融化}} \text{液域} \xrightarrow{\text{蒸发}} \text{气域}$$

在单质系相变中，基子数N是确定的，相变是间子数C的非连续变化引起的。间子分布矢中的基子数N并不限于单一元素，所以基于能量空间的相变机理也适用于多元系和非平衡相变。例如，将等离子体视为气态的激发态，将气态到等离子态的相变视为非平衡相变，则系统的间子数是原子或分子数，基子数是离子数和电子数之和。

5.2.3 液气相变

以液气相变为例，如果知道液气相变点的温度T_0，摩尔相变潜能ΔE，以及摩尔体积V_0^k 和V_0^h，相变参数可以根据表3所列关系求出。

表3　液气相变参数及其关系

Table 3. Parameters and relationship of liquid-gas phase transition.

	液域	气域
能量标度	$K_s = kT_0 = K^k/N_0$	$H_s = hD = H^h/N_0$
摩尔体积	V_0^k	V_0^h
平动能	$K^k = 2E^k/3$	$K^h = 2E^h/3$
转动能	$L^k = E^k/3$	$L^h = E^h/3$
振动能	$H^k = 2E^k/3$	$H^h = 2E^h/3$
总压强	$P^k = E^k/V_0^k$	$P^h = E^h/V_0^h$

以水的汽化为例，标准大气压下水的液气相变温度是$T_0 = 373.15\mathrm{K}$，已知每摩尔相变潜能（汽化热）$\Delta E = E^h - E^k = 40626\mathrm{J}$，液态水的摩尔体积$V_0^k = 18.612 \times 10^{-6}\mathrm{m}^3$，水汽的摩尔体积$V_0^h = 30114 \times 10^{-6}\mathrm{m}^3$，阿伏伽德罗常数$N_0 = 6.02214179 \times 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$。由此求出水的相变参数。

$$K^k = H^k = N_0 k T_c = 3102.55 \text{ J}, \qquad L^k = K^k/2 = 1551.27 \text{ J},$$

$$E^k = (3/2)K^k = 4653.82 \text{ J}, \qquad E^h = E^k + \Delta E = 45279.8 \text{ J},$$

$$K^h = H^h = (2/3)E^h = 30186.5 \text{ J}, \qquad L^h = E^h/3 = 15093.3 \text{ J},$$

$$P^k = E^k/V_0^k = 2.50044 \times 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}, \qquad P^h = E^h/V_0^h = 1.50361 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3},$$

$$H_s = H^h/N_0 = 5.01259 \times 10^{-20} \text{ J}, \qquad D = H_s/h = 7.56496 \times 10^{13} \text{ Hz}.$$

5.3 G型相变

5.3.1 相变机理

G型界面F$[G^z]$上的能量矢可以表示为

$$\boldsymbol{E}^h = \frac{1}{2}E^h(\sqrt{2}\boldsymbol{i} + \boldsymbol{j} + \boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{E}^k = \frac{1}{2}E^k(\boldsymbol{i} + \sqrt{2}\boldsymbol{j} + \boldsymbol{k}), \quad \boldsymbol{E}^l = \frac{1}{2}E^l(\boldsymbol{i} + \boldsymbol{j} + \sqrt{2}\boldsymbol{k}). \tag{56}$$

因为$(1, 1, \sqrt{2})$不可通约，不满足广义量子化条件，所以F$[G^z]$面上没有平衡点。但是F$[G^z]$将稳定平衡面分为两个部分，其两部分的状态是对称分布的，用P$[G_i^{\pm}]$表示。对称态的特征是：P$[G_i^{+}]$和P$[G_i^{-}]$的主能相等，前能和后能的数字相互交换。P$[G_i^{+}]$化学能为正，P$[G_i^{-}]$化学能为负。

与激发态相比，低能对称态十分稀疏。表4是总能数字最小的五组对称态。由表可见，同组对称态的有序度不同，改变量小于1/2。

表4　总能最小的五组对称态

Table 4. Five pairs of symmetric states with minimum total energy.

	$P[G_1^+]$	$P[G_1^-]$	$P[G_2^+]$	$P[G_2^-]$	$P[G_3^+]$	$P[G_3^-]$	$P[G_4^+]$	$P[G_4^-]$	$P[G_5^+]$	$P[G_5^-]$
$\tilde{E}_3$	8	9	16	18	18	25	24	27	25	32
$\tilde{E}_2$	9	8	18	16	25	18	27	24	32	25
$\tilde{E}_1$	12	12	24	24	30	30	36	36	40	40
$\tilde{E}$	17	17	34	34	43	43	51	51	57	57
a	3/4	2/3	3/4	2/3	5/6	3/5	3/4	2/3	4/5	5/8

5.3.2 相变机理

G型相变是系统在状态$P[G_i^+]$和$P[G_j^-]$之间的变化。因为发生在同一个域中，G型相变有三个亚类：气域相变、液域相变和固域相变。因为没有物态只有物性的变化，这类相变的物理机制是有序度变化导致的间子结构改变。将G型相变称为结构相变，则J型相变为非结构相变。

G型相变还可以分为对称相变和非对称相变。对称相变是系统在同组对称态$P[G_i^+]$和$P[G_i^-]$之间切换而发生的相变。对称相变时能量矢方向改变，长度不变，相变过程不与外界交换能量。对称相变包括凝聚态物理中的二级相变（连续相变），例如液域中的低温超流和固域中的低温超导相变[16]。非对称相变是系统在不同组状态$P[G_i^+]$和$P[G_j^-]$之间的变化。非对称相变前后能量矢长度和方向都发生变化，相变过程与外界交换能量。这类相变包括铁磁相变和液晶相变。由表4可见，对称和非对称相变都伴随着有序度的跃变，所以相变点的响应函数出现发散。

5.3.3 液晶相变

液晶是一类物质状态，其性质介于常规液体和固态晶体之间。液晶主要有热致液晶和溶致液晶两大类，其中热致液晶由单质异形分子构成。液晶材料的宏观状态十分丰富，以棒状分子液晶为例，有近晶相、向列相和各向同性相。液晶材料的结构特征是分子质心位置和分子取向的局域有序性。近晶相的特点是分子位置有序、方向有序；向列相的特点是分子位置无序、方向有序；各向同性相分子的位置和方向均无序。

液晶处于液域，主能是平动能K，前能是转动能L，后能是振动能H，能标是$K_s = kT$。液晶分子的位置序减小是因为平动能的增加，方向序减少是因为转动能的增加。如果平动能和转动能增加过程中保持后能不变或反向变化，则当平动能达到临界值（相变温度）就会产生相变。向列相到各向同性相的相变温

度T_0称为清亮点。这种主能与前能同时增加、后能保持不变或减小的过程可以用非对称相变机理解释。如表4所示，相变类型$\mathrm{P}[G_2^-] \to \mathrm{P}[G_3^+]$、$\mathrm{P}[G_3^-] \to \mathrm{P}[G_4^+]$、$\mathrm{P}[G_4^-] \to \mathrm{P}[G_5^+]$都与上述过程相符，可见这是一类普遍现象。

实粒子统计学中的有序度概念不同于平均场理论的序参数[16]。有序度(order degree) 适用于任意系统，它包含两个标量参数(a, b)，因为存在约束关系$(2ab = 1)$，只有一个是独立的。序参数(order parameter)在不同体系中有不同的形式。例如，描述液气相变的序参数是标量（密度差），铁磁相变的序参数是矢量（磁化强度），而描述液晶体系则要用到张量序参数[23]。

6 结论与展望

在粒子统计学中，能量矢$\boldsymbol{E} = (H, K, L)$表征系统的宏观状态，间子分布矢$C_\tau = (C_1, C_2, C_3, \cdots, C_N)$表征系统的微观状态。前序度$a$和后序度$b$是表征相互作用的宏观参数，分别代表基子的缔合度和间子的解离度。本文通过间子统计推导完整的热力学函数关系，并成功应用于物体的相变规律研究。

实粒子理论建立于质心参照系框架。质心参照系是有限的局域系，可以应用于不同的物体层次。质心参照系中物体的运动有固定的模式和统一的规律。粒子流场理论给出了大量粒子的相互作用规律，粒子动力学理论给出少数粒子的动力学规律，粒子统计学则给出了大量粒子系统的热力学规律。实粒子理论的一致性和普适性决定了它在物理和化学领域的广泛应用前景。

大自然既复杂又简单。复杂性在于它的形态千变万化、多姿多彩；简单性在于它的物质构造和谐、运行规律统一。实粒子理论告诉人们，物质构造的和谐性在于两种原始粒子（质子和电子）的运动关联可以形成结构稳定的丰富世界。运行规律的统一性体现在更高维度的数学空间。物理测量原理提出的标度概念拓展了数学分析的维度；物体运动原理包含的模式概念创造了能量空间的维度；物体结构原理包含的层次概念则展示了一种结构维度。能量空间的循环对称性反映了物质结构层次嵌套、螺旋上升的统一规律。

参考文献

[1] Wikipedia contributors. ”Particle.” *Wikipedia, The Free Encyclopedia* 1 Mar. 2025. Web. 4 Mar. 2025.

[2] Jin S N, Ma Y L 2002 Theoretical Mechanics (Beijing: Higher Education Press) [金尚年,马永利 2002 理论力学(北京: 高等教育出版社)]

[3] Du D S, Yang M Z 2017 Introduction to particle physics (Beijing: Science Press) [杜东生, 杨茂志，2017 粒子物理导论(第二版). (北京：科学出版社)]

[4] Liang Z C 2022 The paradigm shift of particle theory: Exemplars of the solar and atomic systems (DOI: 10.13140/RG.2.2.14609.10087/2) https://www.researchgate.net/publication/365089683

[5] Qian B C 2006 Quantum Mechanics (Beijing: Higher Education Press). [钱伯初 2006 量子力学(北京: 高等教育出版社)]

[6] Liang Z C, Chen N N 2023 The distortion and quantization of the earth’s orbit. *J Phys Chem Biophys* **13** 361 (DOI:10.35248/2161-0398.23.13.361) https://www.longdom.org/archive/jpcb-volume-13-issue-5-year-2023.html

[7] Liang Z C, Xie L H 2023 Wave or particle? Quantum behavior of solar system. *Glob J Sci Front Res* **23** (7A) 9 (DOI: 10.21203/rs.3.rs-2891785/v1) https://journalofscience.org/index.php/GJSFR/article/view/102761

[8] Liang Z C 2020 Outline of real physics. *Glob J Sci Front Res* **20** (3A) 9 (DOI: 10.34257/GJSFRAVOL20IS3PG9) https://doi.org/10.34257/gjsfravol20is3pg9

[9] Liang Z C 2019 Modeling of real particles. *J Phys (Conf Ser)* **1391** 012026 (DOI:10.1088/1742-6596/1391/1/012026) https://doi.org/10.1088/1742-6596/1391/1/012026

[10] Liang Z C 2024 A physical theory based on barycenter reference frames I. Principles of particle flow fields. (DOI:10.12074/202412.00119) [梁忠诚 2024 基于质心参照系的物理理论 1. 粒子流场原理(中国科学院科技论文预发布平台)] https://chinaxiv.org/abs/202412.00119.[ChinaXiv:202412.00119V1]

[11] Liang Z C 2021 Dark matter and real-particle field theory. *Glob J Sci Front Res* **21**(6A) 27 (DOI: 10.34257/GJSFRAVOL21IS6PG27) https://journalofscience.org/index.php/GJSFR/article/view/3057

[12] Liang Z C 2019 The origin of gravitation and electromagnetism. *Theor Phys* **4** 85 (DOI: 10.22606/tp.2019.42004) https://doi.org /10.22606/tp.2019.42004

[13] Liang Z C 2018 Essence of light: particle, field and interaction. *Proc SPIE* **10755** Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications XII, 107550I. https://doi.org/10.1117/12.2316422

[14] Liang Z C 2024 A physical theory based on barycenter reference frames II. Principles of particle dynamics. (DOI:10.12074/202412.00118) [梁忠诚 2024 基于质心参照系的物理理论 II. 粒子动力学原理(中国科学院科技论文预发布平台)] https://chinaxiv.org/abs/202412.00119.

[15] Liang Z C 2019 Motion, energy, and state of body particle system. *Theor Phys* **4** 66 (DOI: 10.22606/tp.2019.42003) https://doi.org/10.22606/tp.2019.42003

[16] Su R K 2004 Statistical Physics (Beijing: Higher education press) [苏汝铿 2004 统计物理学(北京：高等教育出版社)]

[17] Liang X X, Ban S L 2023 Statistical Thermodynamics (Beijing: Science Press) [梁希侠 班士良 2023 统计热力学(第四版) (北京：科学出版社)]

[18] Liang Z C 2019 Cluster ensemble statistics of body particle system. *New Hori Math Phys* **3** 53 (DOI: 10.22606/nhmp.2019.32002) https://doi.org/10.22606/nhmp.2019.32002

[19] Liang Z C 2015 Physical Principles of Finite Particle System (Wuhan: Scientific Research Publishing) (ISBN: 978-1-61896-099-3). [梁忠诚 2015 有限粒子系统的物理基础(武汉：科研出版社)]
https://www.scirp.org/book/detailedinforofabook?bookid=2333

[20] Liang Z C 2021 Ion-cluster model and charge-transport properties of ionic liquids. (DOI: 10.13140/RG.2.2.16968.85760)
https://www.researchgate.net/publication/355980667

[21] Bi L, Liang Z C 2015 Features of velocity-cross-correlations in ionic liquids. *J Mol Liq* **212** 775
(DOI:10.1016/j.molliq.2015.10.034)

[22] Bi L, Liang Z C 2015 Investigation on dynamics and self-diffusion coefficient of [BMIM][PF6] via molecular dynamics simulations. *Rus J Phys Chem* B **9** 978 (DOI:10.1134/S1990793115060226)

[23] de Gennes P G 1974 The physics of liquid crystals (Oxford: Clarendon Press) ISBN 978-0-19-851285-1.

A physical theory based on barycenter reference frames

III. Principles of particle statistics

Liang Zhong-Cheng[1)†]

1 (*College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210023, China*)

Abstract

In the barycenter frame of reference, the motion of a real (elastic) particle consists of three modes: translational, rotational, and vibrational. The three modes of energy of a thermodynamic system form a vector space, and the macroscopic state of the system is expressed by the vectors in the energy space. The equilibrium state principle proposed in this paper generalizes and extends the classical laws of thermodynamics, thus bringing statistical physics into a unified axiomatic system. The relationship between the order degree and the interaction is found by describing the microstates of the system through the midson distribution vector. A complete set of the thermodynamic functions, the state equations, and the differential equations is derived with the help of particle statistics at two structural levels. The connection between the entropy and the association degree is established by defining the thermal entropy with the state function of thermal energy. The physical mechanism and characteristics of the phase transition are elucidated based on the structural analysis of the energy space. The results show that the real-particle statistical theory based on the barycenter reference frame reveals the universal laws of thermodynamic systems.

Keywords: statistical physics, real particle statistics, barycenter frame of reference, thermodynamic relations, mechanism of phase transition

† Corresponding author. E-mail: zcliang@njupt.edu.cn